

論 文

UDC 546-31 : 669.14-122.2-415 : 621.794.62 : 669.146.9-416

冷延鋼板の化成処理性に対する表面濃化及び酸化皮膜の影響*

若 野 茂**・薄 木 智 亮**

西 原 実・***・藤 野 允 克****

Effect of Surface Segregation during Annealing and Surface Oxide Film on Phosphate Coating of Cold Rolled Steel Sheet

Shigeru WAKANO, Noriaki USUKI,

Minoru NISHIHARA, and Nobukatsu FUJINO

Synopsis:

The effects of the segregation of some elements and the transmutation of surface oxide film induced during box annealing on the phosphating of cold rolled steel sheet have been studied through the measurement of spontaneous potential in the $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$ buffer solution of pH 7 and the surface analysis by IMMA, ESCA and F. X..

The first stage of the phosphate reaction is the dissolution of oxide layer at the steel surface. The dissolution rate of oxide film depends largely on the bonding state of oxygen in the surface (whether Fe-O bond or Fe-OH bond).

The layer having Fe-OH bond decreases the rate of phosphate nucleation.

The second stage is the growth of phosphate film. It is considerably affected by the enrichment of Mn and P at the steel surface that occurs during annealing. These elements are identified as the oxide state and have influence on the dissolution of iron, because of constituting the local cell with matrix iron. The Mn enrichment accelerates iron dissolution and so enhances the growth of phosphate film. But the P enrichment behaves oppositely.

1. 結 言

冷延鋼板は機械的性質ばかりでなく表面の美しさが要求され、さらにユーザーにおいては、ほとんどの場合塗装、めつき等の表面被覆がなされ最終製品となる。このため機械的性質とともに表面性状（表面反応性）が重要な要素となつている。機械的性質に関しては、従来から鋼成分や製造工程の面から冶金学的な検討が多く行われている。しかし、表面反応性については経験的な現象把握にとどまり、定量的な把握はあまり行われていない。近年になり鋼成分や製造プロセス面から表面反応性に関して検討が行われ、集合組織¹⁾や鋼中の Mn, O, S 量²⁾などが影響することが報告されているにすぎない。

冷延鋼板は目的とする機械的性質を得るため還元性雰

囲気中で再結晶焼なましされるが、この焼なまし工程では、鋼中の特定元素が酸化され、表面に濃化し、バルクの化学組成と表面組成が大きく異なることが知られている³⁾。このことは最近の表面分析技術の進歩によりいつそう詳細に調査されている⁴⁾⁵⁾。この表面濃化が表面反応性に大きく影響することは、容易に予想されるが報告はあまり見られない。そこで、表面反応性の中で、特にリン酸塩反応と焼なまし条件により変化する濃化現象との関連を調査した。

また、冷延鋼板の表面は厚さ数 10 Å 程度の薄い酸化膜が存在し、この酸化膜の局所的な破壊が点錆の発生と関連すると言われている⁶⁾⁷⁾。リン酸塩反応においても、この酸化膜の組成や溶解速度が初期反応、つまり、化成結晶の核形成速度と関連すると考えられることから、表

* 昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1979)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*** 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

**** 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

面酸化層と初期反応性についても調査した。

2. 焼なましによる表面濃化とリン酸塩反応との関係

化成反応は鋼板表面と化成液との界面反応であるから鋼板表面性状の影響を大きく受ける。また冷延鋼板の表面組成は焼なまし時に諸元素が雰囲気と反応して表面濃化するため著しく変化する。そこで、鋼板表面が焼なまし条件により変化した場合、化成反応にどう影響するかを調査するため以下の実験を行った。

2.1 実験方法

2.1.1 試料の作製

工場生産の途中工程から採取した板厚 0.8 mm のリムド鋼とアルミキルド鋼の冷延鋼板を用いた。化学成分を Table 1 に示す。

試料は $50 \times 100 \text{ mm}^2$ に切り出し、3%オルソケイ酸ソーダ水溶液中 (80°C 以上) で電流密度 4 A/dm^2 、通電時間 8 s の陰陽繰り返し電解洗浄し、水洗、乾燥した。続いて、実験管状炉を用い、Table 2 に示す焼なましを行い、以下の実験に供した。

2.1.2 化成反応性の評価法

鋼板表面のリン酸塩反応を議論する場合、評価基準が定まらず、種々の報告で異なっている。そこで、本報告では市販のリン酸塩処理液に鋼板を浸漬した時の自然電極電位変化および 1 min 浸漬した時のリン酸塩皮膜付着量を評価法とした。自然電極電位は表面皮膜の溶解、リン酸塩皮膜の核形成に対応して急激な変化を示し、以後は皮膜成長に対応して安定した電位を示す。用いたリン酸塩処理液は日本パーカー製のボンデライト N144 で温度は $40 \sim 50^\circ\text{C}$ である。

Table 1. Chemical composition of steels (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	sol. Al
1	0.058	Tr	0.29	0.012	0.013	Tr
2	0.040	0.02	0.21	0.012	0.009	0.045

Table 2. Conditions of laboratory heat treatment.

	Temperature	Time	Atmosphere
1	$100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$	2 h	100% Ar Dry*
2	$100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$	5 h	10% H_2 in N_2 Dry* and Wet**

* Dry : Dew point $< -30^\circ\text{C}$

** Wet : Dew point about 10°C

2.1.3 表面分析

焼なましによる表面組成変化を蛍光 X 線分析 (理学電気製 IKF-4) にて測定した。また蛍光 X 線分析では表面から数 μ ～ 数 10μ の平均された成分分析となるため、ごく表面層の組成変化を IMMA (ARL 製) を用いて測定した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 化成反応性

Fig. 1 に 200°C 、 400°C 、 600°C で 2 h, Ar 雰囲気中でタイト焼なまししたアルミキルド鋼板の自然電極電位の変化を示す。

リムド鋼板も同様の变化を示し、冷延のままのもの (C.R.) から焼なまし温度が高くなるにつれ、電位の急激な変化までの時間、つまりリン酸塩皮膜の核形成時間は短くなっている。焼なまし温度の上昇が表面反応性を高めることがわかった。同様のことは、焼なまし雰囲気 (10% H_2 in N_2) 中の水分が多い場合、すなわち露点を約 10°C にした場合にも見られるが、この場合、核形成時間はやや長くなっている。(Fig. 2)

次に、1 min 浸漬時の皮膜付着量を Fig. 3 に示す。焼なまし温度が 400°C までは、ほとんど皮膜は見られず、それ以上になると急激に化成皮膜の付着が見られる。これは皮膜成長速度に関係している。また焼なまし雰囲気 (10% H_2 in N_2) 中の露点が高い場合でも、やはり付着量はやや少ない。

2.2.2 表面分析

蛍光 X 線分析法により Si, Mn, P, S, Al を分析した

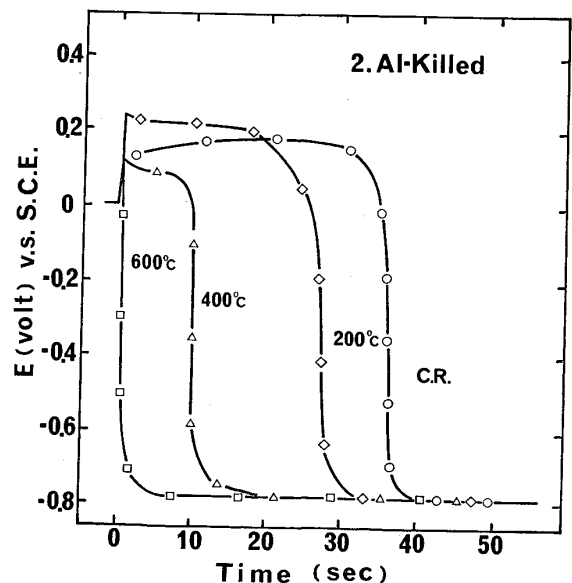


Fig. 1. Effects of annealing temperature on spontaneous potential of steel 2 in Bonderite N144 at $40 \sim 45^\circ\text{C}$ (Annealing condition: 1)

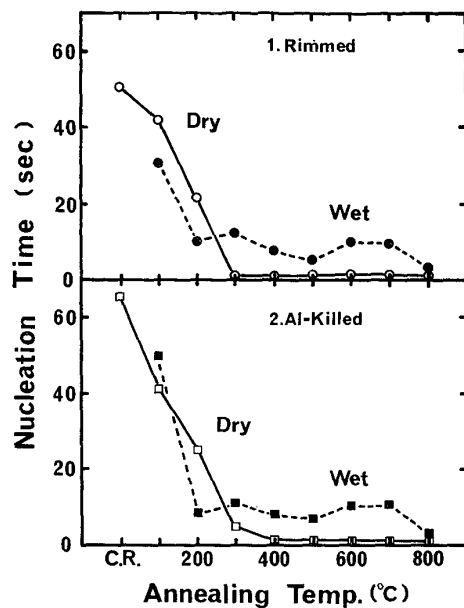


Fig. 2. Effects of dew point in annealing atmosphere on phosphate nucleation time. (Annealing condition: 2)

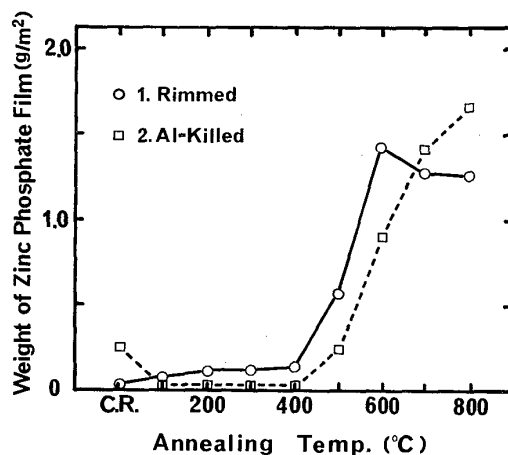


Fig. 3. Effects of annealing temperature on weight of phosphate film. (Annealing condition: 1)

が低露点の Ar 中での焼なましでは大きな差は見られなかった。しかし焼なまし雰囲気 (10% H_2 in N_2) 中の露点が高い場合には Fig. 4 のように 500°C くらいから P の表面濃化が見られ、温度上昇とともに著しくなっている。また低露点の Ar 雰囲気中で焼なまししたリムド鋼板を IMMA で表面から約 1000 Å の深さまで分析した結果 Fig. 5 のように Mn に大きな変化を認めた。

Mn は 500°C 以上で表面濃化し始め、700°C、800°C 焼なましでは冷延のままのものに比べて、表面で 20 倍表面から 1000 Å のところでも 4~5 倍の強度であつた。これは表面から 1000 Å までの強度を積分し、冷延のままのものを 1 として規格化するとより明らかである。

(Fig. 6) なお、蛍光 X 線分析で Mn 濃化が明確でないのは、Mn の特性 X 線の検出深さが数 10 μ と深いことによる。

2.2.3 考察

リン酸亜鉛化成処理の皮膜形成反応は、表面での鉄溶出： $Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$ の進行により、 $3Zn^{2+} + 2H_2PO_4^- \rightarrow Zn_3(PO_4)_2 + 4H^+$ の平衡が破れて $Zn_3(PO_4)_2$ の結晶が析出する反応である⁹⁾。したがって、化成結晶は表面の局部カソードである粒界や析出物に析出すると言われている⁹⁾。

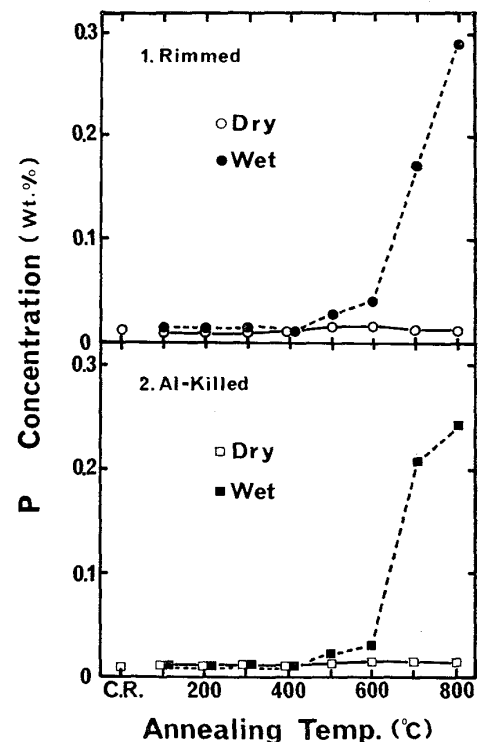


Fig. 4. Effects of annealing temperature on surface P concentration determined by F.X.. (Annealing condition: 2)

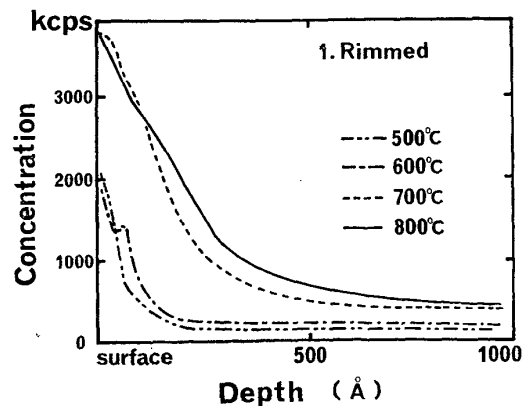


Fig. 5. Variation in Mn concentration as a function of depth below the original surface determined by IMMA. (Annealing condition: 1)

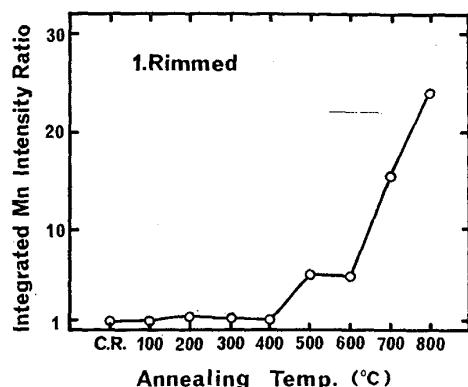


Fig. 6. Effects of annealing temperature on integrated Mn intensity ratio. Mn intensity determined by IMMA is integrated from surface to 1000Å depth. Intensity ratio unit based on cold rolled state. (Annealing condition : 1)

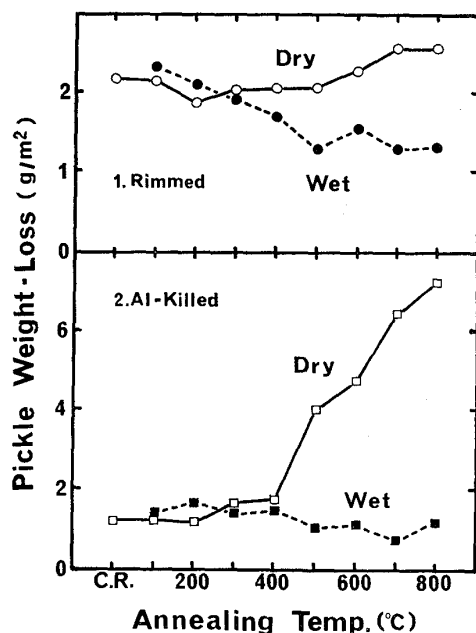


Fig. 7. Effects of annealing temperature on pickle weight-loss in 10% H_2SO_4 solution (30°C, 10 min). (Annealing condition: 2)

焼なまし工程で濃化する Mn, P は表面では均一に存在するが, 表面から数 100Å の深さのところでは粒界に多く, 酸化物として存在する⁴⁾. これらは Fe と局部電池を形成し, Fe の溶解に影響を与え, 化成反応を左右することは十分に考えられるそこで, 焼なまし条件 2 で熱処理した Mn, P 濃化度の異なる試料を用い, 10 wt% の H_2SO_4 水溶液 (30°C) に 10 min 浸漬して表面層の溶解量を測定した. Fig. 7 のように, Mn のみが濃化しているもの (Dry 焼なまし) と, Mn, P 両者の濃化があるもの (Wet 焼なまし) とでは表面溶解に対し, 逆の効果を及ぼすことがわかった.

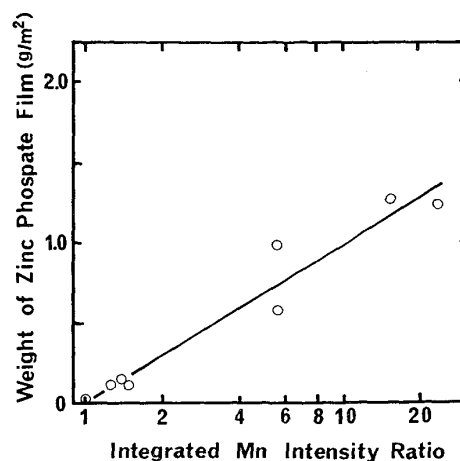


Fig. 8. Relation between weight of phosphate film and integrated Mn intensity ratio.

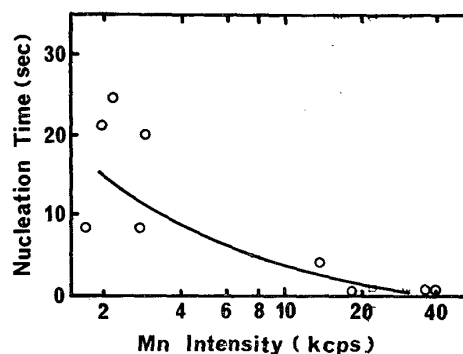


Fig. 9. Relation between phosphate nucleation time and Mn intensity at 50Å depth from surface determined by IMMA.

つまり, Mn 濃化のみの Dry 焼なまし材では, 焼なまし温度が 400°C ぐらいから酸洗減量が増加し, 表面反応性が高くなっている. しかし, Mn と P の両者が濃化している Wet 焼なまし材では逆に減少している. 以上のように, この結果は前述したリン酸塩皮膜の核形成時間や付着量とも対応している. また, Fig. 8 のように Mn 濃化度と付着量の間にもよい相関が認められる. したがって, 表面への Mn 濃化は素地の Fe と局部電池を形成し, Fe の溶出を促進することにより化成結晶の成長を助ける効果があり, 逆に P 濃化は抑制する効果があると考えられる.

次に, リン酸塩結晶の核形成時間と表面濃化 Mn 量の関係を Fig. 9 に示す. Mn 濃化は核形成を助けているが, 濃化が少ない場合, ばらつきが大きく, 他の要因の存在が推察される.

3. 表面酸化層と初期リン酸塩反応との関係

以上のことから, リン酸塩反応における皮膜成長は表

面濃化した Mn 量により促進されることがわかった。しかし、初期の核形成に関しては、他の要因も考えられることから、さらに検討を行つた。

3.1 実験方法

鋼中 Mn 量が 0.14~0.33 wt% のアルミキルド鋼塊を溶製し、通常の熱間圧延および冷間圧延を行い板厚 0.8 mm の冷延鋼板コイルを製造した。なお、Mn 以外の成分は C : 0.04~0.06%, P : 0.005~0.015%, S : 0.010~0.015%, sol. Al : 0.04~0.06% である。

これを単式ベル型焼なまし炉でタイトコイル焼なまし ($680^{\circ}\text{C} \times 18 \text{ h}$, 10% H_2 残り N_2 , D.P. $< -30^{\circ}\text{C}$) 冷却後、約 0.8% の調質圧延して成品コイルを製造した。これらのコイルからテストピースを切り出し、スプレー法にてリン酸塩化成処理を行い、化成外観、付着量、化成結晶状態を評価した。用いた処理液は日本ペイント製グラノデン 16 である。

また、化成前の鋼板表面の自然電極電位を 0.2M KH_2PO_4 と 0.2M NaOH を混合調整した pH 7 の電解液中にて測定した。表面分析は一部試料について蛍光 X 線分析 (理学電気製 IKF-4) と ESCA (VG 製 ESCA 3 MARK II) 分析を行つた。

3.2.1 リン酸塩形成の初期反応

通常のスプレー化成処理工程は (スプレー脱脂) → (水洗) → (スプレー化成) → (水洗) → (乾燥) であるが、本実験では初期の化成反応を顕著にするため少量の化成液を噴霧するプレスプレー工程をスプレー化成前に加え、(スプレー脱脂) → (水洗) → (プレスプレー) → (静置) → (スプレー化成) → (水洗) → (乾燥) とした。

<処理条件>

脱脂：リドリン #75, 55°C , 2 min スプレー

化成：グラノデン #16, 55°C , 2 min スプレー

遊離酸 0.6~0.8 ポイント、全酸 18 ポイント

以上の処理により結晶質で灰白色のリン酸亜鉛系皮膜と非晶質で干渉色のリン酸鉄系皮膜の混在が見られ、外観はところどころ青色の干渉色を呈し、鋼板表面性状の差がはつきりとした。(Photo. 1) このように処理した鋼板の外観評価と蛍光 X 線分析による Mn 量の関係を Fig. 10 に示す。Mn 量が多いと均一なリン酸亜鉛系皮膜となるが、Mn 量が少ないと大きなばらつきが見られた。

なお、これらの鋼板は通常の化成工程では良好な化成処理性を示し、均一なリン酸亜鉛系皮膜であつた。

3.2.3 鋼板表面の電気化学的測定

異なる化成外観を呈した鋼板の原板について中性リン酸塩水溶液 (0.2M $\text{KH}_2\text{PO}_4 + 0.2\text{M NaOH}$) 中で自然

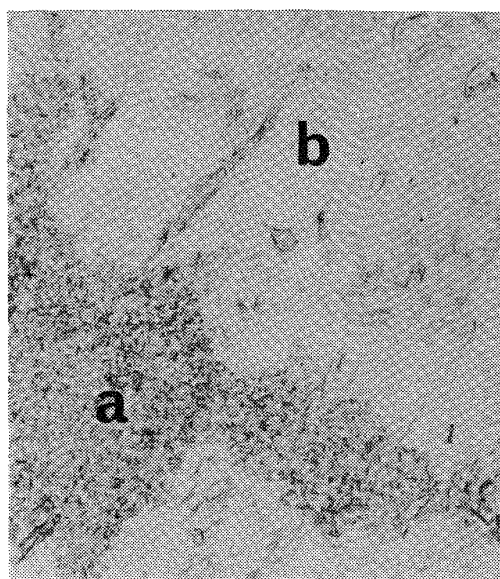


Photo. 1. Appearance of phosphate film (replica $\times 100$)
(a) Zinc phosphate
(b) Iron phosphate

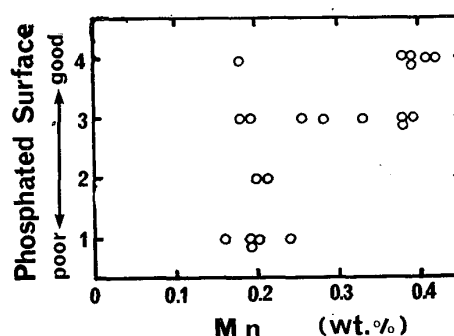


Fig. 10. Relation between Mn concentration of steel sheets by fluorescence X-ray analysis and phosphated surface appearance.

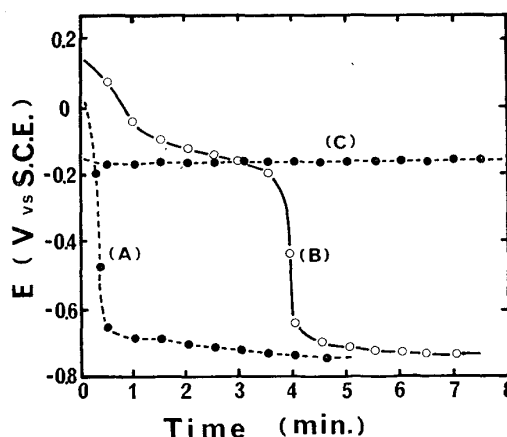


Fig. 11. Variation of spontaneous potential in 0.2M $\text{KH}_2\text{PO}_4/0.2\text{M NaOH}$ solution of pH 7.
(A)(C): irregularly phosphated poor appearance.
(B): phosphated good appearance.

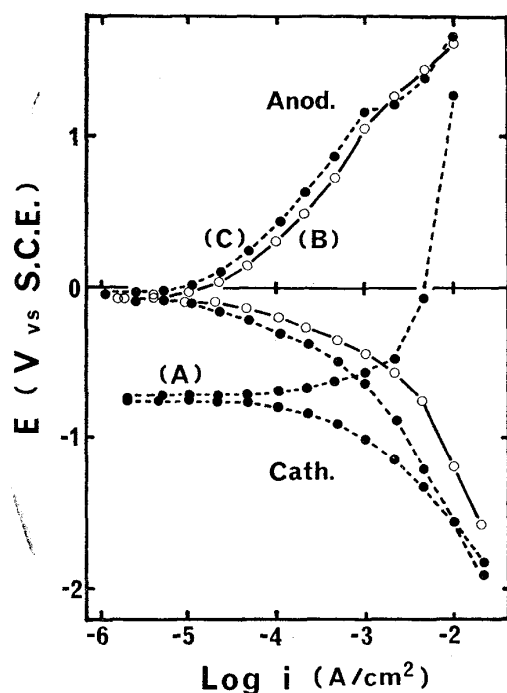


Fig. 12. Galvanostatic polarization curves obtained from steels (A) (B) (C).

電極電位測定を行った。結果は Fig. 11 のように大別して 3 種類の変化が見られ、化成処理性との対応では電位変化が極端に早い(A)と極端に遅い(C)に化成結晶の混在が見られ、中間の(B)には混在はなかった。

また、通常の定電流分極装置を用いて同じ電解液中で 0.1 s の保持時間で階段状に連続して定電流を流し、分極測定を行った。Fig. 12 のように(B)、(C)は同様の分極挙動を示し、腐食電流は約 $10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ と(A)より小さかった。続いて $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流を流して表面を還元し分極測定すると、すべて(A)のように同一の挙動を示し、表面に化成初期反応を左右する酸化層の存在がわかった。

3.2.3 表面分析

上記の鋼板の表面状態を知るため ESCA を用いて、Fe, Mn, Si, O の各元素の状態分析を行った。

Mn は酸化物として表面濃化しており、濃化度の差は認められなかった。このことは Mn 濃化していても核形成速度に差があることを示している。

Fe, Si のスペクトルは少しの強度差が認められたが、結合状態はすべて酸化状態で差はなかった。しかし、酸素の 1s スペクトルは Fig. 13 のように 3 者の差が明確に見られた。O_{1s} スペクトルには経験的に遷移金属-O結合に対応する低エネルギー側のピークと遷移金属-OH結合に対応する高エネルギー側のピークの 2 つが知られている¹⁰⁾。しかし高エネルギー側のピークは、焼なまし時

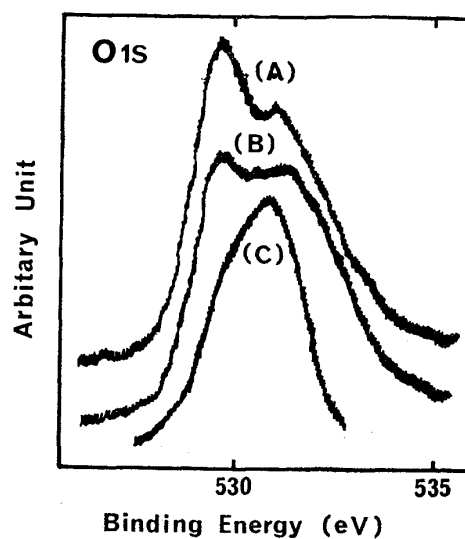


Fig. 13. ESCA spectra of O_{1s} on steel surfaces (A) (B) (C).

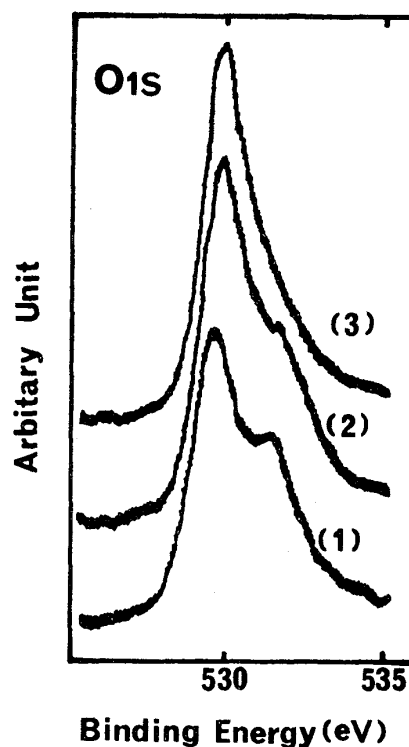


Fig. 14(a). ESCA spectra of O_{1s} on laboratory heat treated steels.

- (1) 200°C×5 min in Air
- (2) (1)+300°C×20 min in 10^{-9} Torr
- (3) (1)+400°C×20 min in 10^{-9} Torr

に形成される Si-O 結合の O_{1s} エネルギーにも対応することから表面濃化 Si, Mn の存在しない冷延のまゝの試料を用いて酸素の結合状態の確認と自然電極電位変化測定を行った。まず、試料を石油ベンジン及びアセトンにて 2 段階洗浄し、その後、濃化の起こらない 200°C

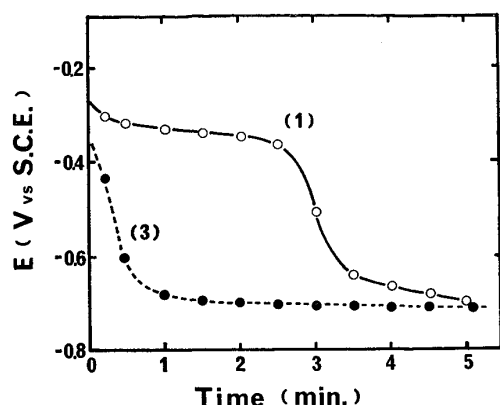


Fig. 14(b) Cathodic reduction curves of laboratory heat treated steels. (current density: $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)
(1) $200^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$ in Air
(3) (1) + $400^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ in 10^{-9} Torr

で 5 min 間大気加熱し、続いて高真空中 (10^{-9} Torr) で 300°C あるいは 400°C で加熱した。これらの O_{1s} スペクトルは Fig. 14(a) のように 2 つのピークが存在し、Fig. 13 と同じであつた。したがって、高エネルギー側のピークが Fe-OH 結合に、低エネルギー側のピークが Fe-O 結合に対応することがわかった。また高真空中で加熱すると Fe-OH 結合のピーク強度が減少し、Fe-O 結合の強度が増加した。これらを中性リン酸塩電解液に浸漬して $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流を流して電位変化を測定したところ、Fig. 14(b) のように Fe-OH 結合のピークが強いほど表面還元に長時間を要した。

以上のことから、表面の結合状態の異なる酸素強度、つまり Fe-OH 結合を有する皮膜が、初期の化成反応における核形成を遅らせていることがわかった。

3.2.4 考察

従来、光輝焼なましされた冷延鋼板には表面に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (外層) + Fe_3O_4 (内層) の酸化膜が存在することが、pH 7.65 のホウ酸ソーダ/塩酸緩衝液中での自然電極電位あるいはカソード還元電位の時間変化測定から知られている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。本実験でも電解液は異なるが表面に同様の酸化膜の存在を確認し、加えてその酸化膜中の酸素の結合状態が化成初期反応に影響を与えることを見出した。

点錆の研究から介在物や結晶粒度あるいは集合組織によつて決まる表面外層の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の密さが皮膜自体の自己還元反応 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^-$) の速度、つまり皮膜の破壊速度を決定し、初期錆発生と関係づけている⁽⁹⁾。しかし同様に酸化膜の破壊が初期段階と考えられる化成反応では酸素の結合状態が大きな決定要素と考えられる。

以上のことから、リン酸塩化成反応の過程を鋼板表面組成と対応させると、次のように考えられる。

1) 焼なまし中に選択濃化し酸化物として存在する Mn と Fe との局部電池により Fe の溶解が促進され、リン酸亜鉛結晶の核形成及び成長が起こる。Mn 濃化が多い程、皮膜成長は促進されるが、焼なまし時の雰囲気中の露点が高い場合に起こる P の濃化は結晶核の形成、成長を阻害し遅らせる。この原因として P 酸化物の存在が電気化学的に Fe 溶解を遅らせるためと考えられる。

2) Mn 濃化が十分でも化成皮膜形成が阻害される場合がある。これは、鋼表面に存在する酸化皮膜の組成に起因する。つまり、化成処理液による酸化皮膜の溶解反応が、表面に存在する Fe-OH 結合を有する皮膜により決定され、Fe-OH 結合を有する皮膜がある場合、リン酸塩皮膜の核形成が遅れるためである。

なお、同一焼なまし条件にて酸化膜中の酸素の結合状態が異なる理由については、母材 Mn 量や焼なまし中に濃化する Mn 量が深く関係していると思われるが、詳細については今後の課題である。

4. 結 言

冷延鋼板のリン酸塩反応性と焼なまし時に起こる濃化現象及び表面酸化層との関係を調査した結果、以下の点が明らかになった。

(1) リン酸塩反応は、まず表面の Fe-OH 結合を有する酸化層の溶解で始まり、その溶解がリン酸塩結晶の核形成速度を決定する。続く、核成長の速度は焼なまし中に濃化する元素によつて決定される。

2) 冷延鋼板のリン酸塩結晶の成長は、焼なまし中に濃化し酸化物として存在する表面 Mn により促進されるが、焼なまし雰囲気中の露点が高い場合に表面濃化し酸化物として存在する P により抑制される。

3) リン酸塩結晶の核形成には濃化 Mn も寄与するが表面酸化皮膜の組成も大きな影響を及ぼす。つまり Fe-OH 結合を有する皮膜は表面を不活性にし核形成を遅らす。

終わりに、本研究に協力ねがった和歌山製鉄所技術管理部ならびに製板部冷延工場の方々に感謝します。また有益な助言をいただいた当研究所高橋政司博士に深く感謝します。

文 献

- 1) 島田昌治, 前田重義: 鉄と鋼, 59 (1973) 14, p. 1984
- 2) 島田昌治, 前田重義, 永川隆敏: 鉄と鋼, 61 (1975) 11, p. 2639

-
- 3) *D. J. BLICKWEDE*: Trans. ASM, 61 (1968), p. 653
 - 4) 日本鉄鋼協会: 第 96 回講演大会討論会講演概要
Ⅳ 表面分析技術の進歩と冷延鋼板の表面物性
 - 5) *J. P. SERVAIS, H. GRAAS, and V. LEROY*: CRM
Report (1975) 44, p. 29
 - 6) 朝野秀次郎, 前田重義: 防食技術, 19(1970),
p. 243
 - 7) 朝野秀次郎, 前田重義: 防食技術, 23(1974),
p. 239
 - 8) 佐藤教男, 上野忠之, 岡本 剛: 防食技術, 15
(1966) 5, p. 204
 - 9) 渡辺ともみ: 表面, 6 (1968) 11, p. 723
 - 10) *N. S. McINTYRE and D. G. ZETALUK*: Anal.
Chem. 49 (1977), p. 1521
 - 11) *C. D. STOCKBRIDGE, P. B. SEWELL, and M.
COHEN*: J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 10,
p. 928
 - 12) *P. B. SEWELL, C. D. STOCKBRIDGE, and M.
COHEN*: J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 10,
p. 933
-